

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-020968

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.CI.

C22C 45/00  
 C22C 1/00  
 C22C 1/02  
 C22C 1/02  
 C22C 9/00

(21)Application number : 07-198976

(71)Applicant : RES INST ELECTRIC MAGNETIC ALLOYS

(22)Date of filing : 30.06.1995

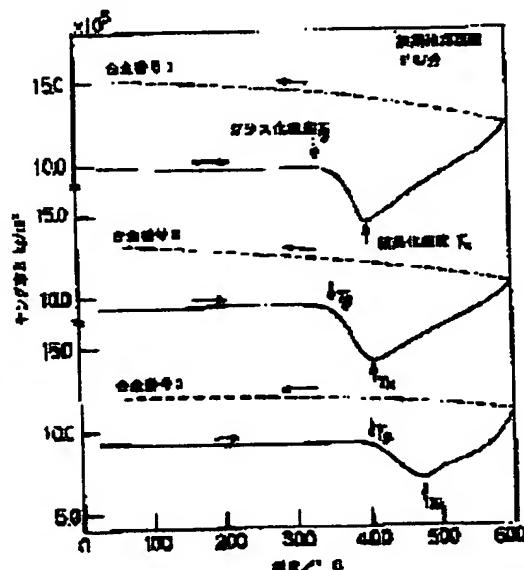
(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI  
KISHIDA NORIO

## (54) CU-BASE NONMAGNETIC METAL-GLASS ALLOY, ITS PRODUCTION AND ELASTIC WORKING BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce an elinvar alloy for an excellent elastic working body extremely low in the temp. dependency of the Young's modulus below the glass temp.

**CONSTITUTION:** This alloy is shown by Cu<sub>100-a-b-c</sub>M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>, where M is one or ≥2 kinds of elements among Zr, Re and Ti, X is one or ≥2 kinds of elements among Al, Mg and Ni, Q is one or ≥2 kinds of elements among Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, platinum-group elements, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si and B, and the composition ratios (a), (b) and (c)m by atomic %, are limited to conform to 5≤a≤65, 5≤b≤40, 0≤c≤10 and 10≤(a+b+c)≤70. Otherwise, Al is extruded from the element X, the alloy contains ≥50vol.% amorphous material, and the temp. coefficient of the Young's modulus is controlled to ≤(-10 to +10) 10<sup>-5</sup>.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

R2

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-20968

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 45/00			C 22 C 45/00	
1/00			1/00	A
1/02	501		1/02	501 E
	503			503 B
9/00			9/00	

審査請求 未請求 請求項の数18 書面 (全 13 頁)

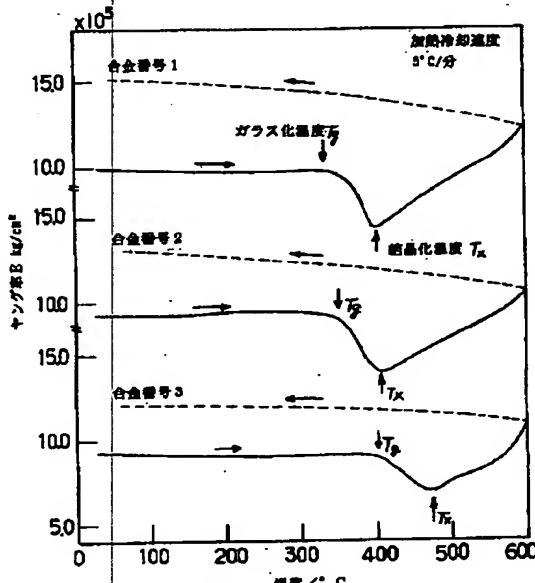
(21) 出願番号	特願平7-198976	(71) 出願人	000173795 財団法人電気磁気材料研究所 宮城県仙台市太白区八木山南2丁目1-1
(22) 出願日	平成7年(1995)6月30日	(72) 発明者	増本 健 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22
		(72) 発明者	岸田 紀雄 宮城県仙台市青葉区中江2丁目11-8

(54)【発明の名称】 Cu基非磁性金属ガラス合金およびその製造法ならびに弹性作動体

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 一般式  $Cu_{1-a-b}M_aX_bQ_c$  ( $M$ はZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、 $X$ はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、 $Q$ はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $5 \leq b \leq 40$ 、 $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a + b + c \leq 70$ である)の組成、またX元素からAlを除いた組成で、少なくとも体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数を $(-10 \sim +10) \times 10^{-6}$ 以内に保有せしめた。

【効果】 ヤング率Eはガラス化温度以下では温度依存性が極めて小さく、すぐれた弹性作動体用エリナーバー合金である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金。

## 【請求項2】 請求項1の一般式Cu

$_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$ において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金。

【請求項3】 一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 30$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金。
【請求項4】 一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6 ^\circ C / sec$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

## 【請求項5】 請求項1の一般式Cu

$_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$ において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6 ^\circ C / sec$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項6】 一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 30$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6 ^\circ C / sec$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。
【請求項7】 一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6 ^\circ C / sec$ の速度で急冷した後、 $500^\circ C$ 以下の任意の温度で焼鈍を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内になることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

## 【請求項8】 請求項1の一般式Cu

$_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$ において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6 ^\circ C / sec$ の速度で急冷した後、 $500^\circ C$ 以下の任意の温度で焼鈍を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内になることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項9】 一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6 ^\circ C / sec$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内になることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

$\text{o}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Re}$ , 白金族元素,  $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{B}$ のうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比 $a, b, c$ は、原子%で $5 \leq a \leq 30, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{sec}$ の速度で急冷した後、 $500^\circ\text{C}$ 以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弹性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項10】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}, \text{RE}, \text{Ti}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比} a, b, c\text{は原子%で} 5 \leq a \leq 30, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10\text{で、且つ} 10 \leq a+b+c \leq 70\text{である})$ の組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度圧力センサ用弹性作動体。

【請求項11】 請求項1の一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ において、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度圧力センサ用弹性作動体。

【請求項12】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}, \text{RE}, \text{Ti}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比} a, b, c\text{は、原子%で} 5 \leq a \leq 30, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10\text{、且つ} 10 \leq a+b+c \leq 70\text{である})$ の組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度圧力センサ用弹性作動体。

【請求項13】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}, \text{RE}, \text{Ti}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比} a, b, c\text{は、原子%で} 5 \leq a \leq 65, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10\text{で、且つ} 10 \leq a+b+c \leq 70\text{である})$ の組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度精密ばね用弹性作動体。

【請求項14】 請求項1の一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$

において、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度精密ばね用弹性作動体。

【請求項15】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}, \text{RE}, \text{Ti}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比} a, b, c\text{は、原子%で} 5 \leq a \leq 30, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10\text{で、且つ} 10 \leq a+b+c \leq 70\text{である})$ の組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度精密ばね用弹性作動体。

【請求項16】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}, \text{RE}, \text{Ti}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比} a, b, c\text{は、原子%で} 5 \leq a \leq 65, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10\text{で、且つ} 10 \leq a+b+c \leq 70\text{である})$ の組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度圧力センサ用弹性作動体。

【請求項17】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ において、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高性能振動子用弹性作動体。

【請求項18】 一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}, \text{RE}, \text{Ti}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比} a, b, c\text{は、原子%で} 5 \leq a \leq 30, 5 \leq b \leq 40, 0 \leq c \leq 10\text{、且つ} 10 \leq a+b+c \leq 70\text{である})$ の組成と少量の不純物とからなるCu基非磁性金属ガラス合金を用いた高性能振動子用弹性作動体。

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【産業上の利用分野】本発明は一般式 $\text{Cu}_{100-a-b-c} \text{M}_a \text{X}_b \text{Q}_c$ 。 $(\text{M}\text{は}\text{Zr}\text{ (ジルコニウム)}, \text{RE}\text{ (希土類元素)}, \text{Ti}\text{ (チタン)}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{X}\text{はAl}\text{ (アルミニウム)}, \text{Mg}\text{ (マグネシウム)}, \text{Ni}\text{ (ニッケル)}\text{のうち1種または2種以上の元素}, \text{Q}\text{はFe}\text{ (鉄)}, \text{Co}\text{ (コバルト)}, \text{V}\text{ (バナジウム)}, \text{Nb}\text{ (ニオブ)}, \text{Ta}\text{ (タン$

5

タル), Cr (クロム), Mo (モリブデン), W (タングステン), Mn (マンガ), Au (金), Ag (銀), Re (レニウム), 白金族元素, Zn (亜鉛), Cd (カドミウム), Ga (ガリウム), In (インジウム), Ge (ゲルマニウム), Sn (錫), Sb (アンチモン), Si (珪素), B (硼素) のうち 1種または 2種以上の元素であり、またその組成比 a, b, c は、原子%で  $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$  で、且つ  $10 \leq a + b + c \leq 70$  である) の組成と少量の不純物とからなり、この溶融合金を  $1 \sim 10$  °C/sec の速度で急冷することにより、体積率で 50% 以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で ( $-10 \sim +10$ )  $\times 10^{-5}$  以内にあることを特徴とする Cu 基非磁性金属ガラス合金およびその製造法ならびに高感度圧力センサ、高感度精密ばねおよび高性能振動子などに用いる弹性作動体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、非磁性の弹性作動体用合金、特にエリンバー合金としては、特開昭50-127814あるいはSoviet Physics-Doklad, Vol. 9 (1964), P1019などに記載されたCr基あるいはFe-Mn基合金などが知られているに過ぎない。それらは、いずれも ( $-10 \sim -5$ )  $\times 10^{-5}$  程度の温度係数を示しており、溶解後鋳造のままか、若干の加工を施しセンサ材料やばね材料としての使用が試みられた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの非磁性エリンバー合金は、いずれも反強磁性体中に微量の強磁性体を含ませた構造で、磁性体のもつ大きな磁気体積効果に基づく  $\Delta E$  効果を利用して特性を発現させているものであって、磁気変態点以下の極く狭い温度範囲でしかその特性が得られない欠点を有する。しかも、前者は鍛造加工性に乏しく、研削のみが成形手段であり、後者はある程度の特性を得るために、冷間加工を施すと強磁性的性質が現れ、その上耐食性が極めて悪くなる。そのため引張、圧縮などの機械的強度の低下を來し、また非磁性状態が失われ応用上の制約となっていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記課題の解決を図ることを目的として、種々実験と研究を重ねた結果、本質的に非磁性の Cu 基合金を溶融状態から急冷して、少なくとも体積率で 50% の非晶質を含み、100°C 以上の過冷却液体領域を有する合金とした場合に、ガラス化温度以下の広い温度領域で、弹性作動体として必要な ( $-10 \sim +10$ )  $\times 10^{-5}$  以下のヤング率の温度係数を保有することを見出すに至り、この発明を完成したものである。

【0005】本発明は、一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  (M は Zr, RE, Ti のうち 1種または

10

20

2種以上の元素、X は Al, Mg, Ni のうち 1種または 2種以上の元素、Q は、Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, B のうち 1種または 2種以上の元素であり、またその組成比 a, b, c は原子%で  $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$  で、且つ  $10 \leq a + b + c \leq 70$  である) の組成、または X 元素から Al を除いた組成、さらには一般式  $Cu_{100-a-b-c} M_a X_b Q_c$  において組成比 a, b, c が原子%で  $5 \leq a \leq 30$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$  で、且つ  $10 \leq a + b + c \leq 70$  の組成および少量の不純物とからなる溶融合金を  $1 \sim 10$  °C/sec の速度で急冷することにより、体積率で 50% 以上の非晶質を含み、100°C 以上の過冷却液体領域を有し、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で ( $-10 \sim +10$ )  $\times 10^{-5}$  以内にあることを特徴とする弹性作動体用 Cu 基非磁性金属ガラス合金であることを要旨とする。

【0006】本発明の弹性作動体用 Cu 基合金は、上記組成を有する合金溶湯を液体急冷法によって急速に凝固することにより得られる。これは水焼入れ法、高圧铸造法、高圧押出し法、単ロール法、双ロール法、回転液体中紡糸法などが有効に用いられ、 $1 \sim 10$  °C/sec 程度、望ましくは  $1 \sim 10^4$  °C/sec の冷却速度で冷却した薄帯ないしは棒状あるいは板状製品において少なくとも体積率で 50%, 望ましくは 80% 以上の非晶質化が可能である。

【0007】上記方法により薄帯材料を製造するには、例えば図 1 (a) に示す単ロール法で説明すると、石英製ノズル管 2 の孔 3 を通して、約 200 ~ 8000 rpm の速度で回転している鋼あるいは銅製のロール 1 に高周波炉 5 で溶解した溶湯 4 を噴出させる。これにより、幅 0.5 ~ 500 mm、厚さ 10 ~ 500 μm の薄帯材料 6 を得ることができる。また、図 1 (b) に示す水焼入れ法で説明すると、石英製アンブル 8 に真空または不活性ガス封入した原料を高周波炉 9 で溶解し、溶湯 4' をアンブルごと氷塩水などの冷却水 7 に投じる。これにより直径 1 ~ 20 mm、長さ 200 mm の棒状材料 10 を得ることができる。アンブルの形あるいは断面は目的に応じ、球状あるいは角形状、平板状などが有効に用いられる。

【0008】また、上記方法によらず、高圧铸造法で大型の鋳物を、スパッタリング法で薄膜を、高圧ガス噴霧法などのアトマイズ法やスプレー法により急冷粉末を得ることができる。急冷 Cu 基合金の非晶質状態は、X 線回折像におけるハローパターンの認識、あるいは示差走査熱量計において結晶化温度を示す急激な発熱ピークの確認などにより決定される。なお、薄帯の 180° 曲げ試験も有効に用いられる。

【0009】本発明の特徴とする所は、次の通りであ

40

50

る。

[第1発明] 一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金。

[0010] [第2発明] 特許請求項1の一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
においてX元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用金属ガラス合金。

[0011] [第3発明] 一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 30$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金。

[0012] [第4発明] 一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^{\circ}\text{C/sec}$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

[0013] [第5発明] 特許請求項1の一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。

において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^{\circ}\text{C/sec}$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

[0014] [第6発明] 一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 30$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^{\circ}\text{C/sec}$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

20 [0015] [第7発明] 一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^{\circ}\text{C/sec}$ の速度で急冷した後、 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の任意の温度で焼鈍を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内になることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

30 [0016] [第8発明] 特許請求項1の一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^{\circ}\text{C/sec}$ の速度で急冷した後、 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の任意の温度で焼鈍を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内になることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

40 [0017] [第9発明] 一般式  $Cu_{100-a-b-c}M_aX_bQ_c$ 。  
(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg,

50 iのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 30$ ,  $5 \leq b \leq 40$ ,  $0 \leq c \leq 10$ で、且つ $10 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^{\circ}\text{C/sec}$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で $(-10 \sim +10) \times 10^{-5}$ 以内になることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤30, 5≤b≤40, 0≤c≤10°Cで、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなる溶融合金を1~10°C/secの速度で急冷した後、500°C以下の任意の温度で焼鈍を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ヤング率の温度係数がガラス化温度以下で(-10~+10)×10^-5以内にあることを特徴とする弾性作動体用Cu基非磁性金属ガラス合金の製造法。

## 【0018】[第10発明]一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤65, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度圧力センサ用弾性作動体。

## 【0019】[第11発明]特許請求項1の一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤65, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラスよりなる高感度圧力センサ用弾性作動体。

## 【0020】[第12発明]一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤30, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラスよりなる高感度圧力センサ用弾性作動体。

## 【0021】[第13発明]一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤30, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金を用いた高性能振動子用弾性作動体。

## 【0027】[作用]本発明弾性作動体用Cu基合金

≤a≤65, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度精密ばね用弾性作動体。

【0022】[第14発明]特許請求項1の一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤30, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度精密ばね用弾性作動体。

【0023】[第15発明]一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤30, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度精密ばね用弾性作動体。

【0024】[第16発明]一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤65, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高感度圧力センサ用弾性作動体。

【0025】[第17発明]特許請求項1の一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤65, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金よりなる高性能振動子用弾性作動体。

【0026】[第18発明]一般式Cu

M<sub>a</sub>X<sub>b</sub>Q<sub>c</sub>。(MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で5≤a≤30, 5≤b≤40, 0≤c≤10で、且つ10≤a+b+c≤70である)の組成と少量の不純物とかなるCu基非磁性金属ガラス合金を用いた高性能振動子用弾性作動体。

【0027】[作用]本発明弾性作動体用Cu基合金

は、過飽和な固溶体であるにも拘らず、通常バルク合金に用いられる鋳造、鍛造、圧延、などの加工行程を全て省略し、溶湯から直接棒状、板状あるいは長尺の薄帯が製造できるため、製品の精度が高く製造法の低コスト化も図れる特長を有する。さらに、本発明弾性作動体用合金はガラス化温度から結晶化温度に至る温度領域すなわち過冷却液体領域が100°C以上のように極めて広く、ガラス化状態において合金が極端な軟化を示すため、この現象を利用した複雑形状のプレス、引抜き、圧延など任意形状の加工ができる大きな特徴も有する。

【0028】本発明のCu基合金において、弾性作動体として必要な成分中、M<sub>a</sub>元素すなわちZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素を5%以上6%以下、X<sub>b</sub>元素すなわちAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素を5%以上40%以下、Q<sub>c</sub>元素すなわちFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素、Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素を0%以上10%以下で且つa+b+cを10%以上70%以下の範囲に限定したのは、この範囲内では前記液体急速冷法により、非晶質または少なくとも体積率で50%の非晶質とナノオーダーの微細結晶粒を含む構造とすれば、ヤング率の温度係数が小さく高韌性の合金が得られるが、いずれもその範囲から外れると結晶化温度が低下するか上昇するため非晶質化し難くなり、前記液体急速冷法を利用して工学的な急速手段では、少なくとも体積率で50%の非晶質を有する合金を得ることができなく、かつ高強度性が失われるからである。また、特にM元素すなわちZr, RE, TiおよびX元素すなわちAl, Mg, Niにおいてはエリンバー合金の実用値とされる(-10~+10)×10<sup>-5</sup>以内のヤング率の温度係数が得られなくなるからである。また、X元素からAlを除くとさらに高韌性となるからであり、さらにはM<sub>a</sub>元素を5%以上30%以下、X<sub>b</sub>元素を5%以上40%以下、Q<sub>c</sub>元素を0%以上10%以下で且つa+b+cを10%以上70%以下の範囲に限定したのは、この範囲内ではヤング率の温度係数が(-8~+8)×10<sup>-5</sup>以内のようにさらに向上するからである。

【0029】Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素、Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち少なくとも1種または2種以上の合計0~10%の範囲に限定したのは、その範囲を外れると上述の理由に加えて、Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mnは強度の低下、Au, Ag, Re, 白金族元素は耐食

性の低下、Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bは成形加工性の低下を来すからである。

【0030】溶融合金の冷却速度を1~10<sup>6</sup> °C/secに限定したのは、1°C/sec未満では非晶質あるいは少なくとも体積率で50%の非晶質を含む構造が得られなくなり、10<sup>6</sup> °C/secを超えると安定した形状の製品が得られなくなるからである。

【0031】また、急冷によって得られた製品の焼純温度を500°C以下に限定したのは、この温度を越えると製品が結晶化し、ヤング率の温度係数が(-10~+10)×10<sup>-5</sup>を外れるからである。なお、希土類元素(RE)はSc, Yおよびランタン系元素からなるが、その等であり、また、白金族元素はRu, Rh, Pd, Os, Ir, Ptからなるが、その効果も均等であるので、同効成分とみなし得る。

### 【0032】

【実施例】つぎに本発明の実施例につき説明する。

#### 実施例 1

表1に示す合金番号2の成分組成を有する原料を、予めアーケ溶解して1つの合金となし、細かく碎いて小片としたものを、図1(a)に示すノズル径0.5mmを有する石英管2に装入し、高周波5で溶解した後その石英管を400rpmで回転する直径200mmの銅製ロール1直上に設置し、溶湯4をアルゴンガスによって加圧し、ノズル孔3から噴出させてロール表面と5×10<sup>4</sup> °C/secの速度で接触急冷させ、幅2mm、厚さ20μmの薄帯状弾性作動体6を得た。この薄帯はX線回折によって明瞭なハローバターンを示し、非晶質であることが確認され、また、示差走査熱量計測定の発熱ピークにより結晶化温度Txも確かめ、表2に示した。

#### 【0033】実施例 2

表1に示す合金番号3の成分組成を有する原料を予めアーケ溶解して1つの台金となし、細かく碎いて微小片としたものを、図1(b)に示す内径5mmの石英アンブル8に真空封入し、高周波9で溶解した後その溶湯4の入った石英アンブルを0°Cの氷塩水7中に投入して水焼入れを行い、5mmφ×50mmの丸棒状弾性作動体10を得た。この丸棒はX線回折によって明瞭なハローバターンを示し、非晶質であることが確認され、また、示差走査熱量計測定の発熱ピークにより結晶化温度Txも確かめた。この結晶化温度は実施例2で述べる薄帯の場合と同じ値であり、他の組成に対する諸条件とともに表2に示してある。

#### 【0034】

#### 【表1】

表1に示す合金番号3の成分組成を有する原料を予めアーケ溶解して1つの台金となし、細かく碎いて微小片としたものを、図1(b)に示す内径5mmの石英アンブル8に真空封入し、高周波9で溶解した後その溶湯4の入った石英アンブルを0°Cの氷塩水7中に投入して水焼入れを行い、5mmφ×50mmの丸棒状弾性作動体10を得た。この丸棒はX線回折によって明瞭なハローバターンを示し、非晶質であることが確認され、また、示差走査熱量計測定の発熱ピークにより結晶化温度Txも確かめた。この結晶化温度は実施例2で述べる薄帯の場合と同じ値であり、他の組成に対する諸条件とともに表2に示してある。

合金 番号	組成(%) (残部Cu)		
	I	X	Q
1	50Zr	10Al	-
2	60Zr	8Al	-
3	80Zr	15Al, 8Ni	2Co
4	55Zr	10Al, 10Mg	-
5	45La	25Al	-
6	55La	25Al, 10Ni	-
7	55La	25Al, 5Ni	5Co
8	55La	25Al, 5Mg	-
9	50Ti	10Ni	-
10	50Ti	10Al, 10Ni	-
11	50Ti	5Al, 10Ni	2Pb
12	50Ti	5Al, 10Mg	-
13	60Zr	15Al, 8Ni	1V, 1Nb
14	60Zr	15Al, 8Ni	1Mo, 1W
15	60Zr	15Al, 8Mg	1Ce, 1Gd
16	55La	25Al, 5Ni	1Ta, 1Cr
17	55La	25Al, 5Ni	1Mn, 1Y
18	55La	25Al, 5Mg	1Au, 1Ag
19	50Ti	5Al, 10Ni	1Cu, 1Fe
20	50Ti	5Al, 10Ni	1V, 1W
21	50Ti	5Al, 10Mg	1Re, 1Rb
22	60Zr	15Al, 8Ni	1V, 0.5Ga, 0.5In
23	55La	25Al, 5Ni	1Nb, 0.5Ge, 0.5Sn
24	60Zr	15Al, 8Ni	1Ta, 0.4Ce, 0.3Re, 0.3In
25	55La	25Al, 5Ni	1Cr, 0.4Dy, 0.3Pd, 0.3Sb
比較合金	-	-	95.2Cr, 4.3Pb, 0.5Mn
比較合金	-	-	67Mn, 27Fe

[0035]

[表2]

合金番号	ヤング率の温度係数e(0~300°C)	熱膨張係数α(0~300°C)	ビッカース硬さH <sub>V</sub> (20°C)	組織	結晶化温度T <sub>c</sub> (°C)
1	-5.0×10 <sup>-6</sup>	10.5×10 <sup>-6</sup>	355	非	400
2	-2.5	9.8	430	非	400
3	0.0	9.9	450	非	480
4	+1.5	10.2	400	非	470
5	-5.0	9.0	210	非	240
6	-2.0	8.2	225	非	250
7	-2.0	8.9	220	非	260
8	-2.1	8.8	205	非	255
9	-8.0	9.9	475	非	400
10	-6.5	9.2	465	非	410
11	-4.5	9.1	480	非	400
12	-5.0	9.0	470	非	390
13	+0.5	9.6	455	非	470
14	+1.0	9.5	454	非	480
15	-1.5	9.2	440	非	490
16	-1.8	9.2	220	非	250
17	-1.9	9.1	215	非	250
18	-0.6	9.5	213	非	255
19	-3.5	9.7	475	非	400
20	-3.3	9.8	475	非	490
21	-3.0	9.4	465	非	390
22	-0.5	9.8	445	非	470
23	-2.0	8.3	224	非	260
24	+1.2	9.7	455	非	470
25	-1.0	9.2	228	非	260
比較合金	-6.5(室温)	1.5(室温)	250	結	-
比較合金	-7.0(室温)	12.0(室温)	220	結	-

非：非晶質、結：結晶質

## 【0036】実施例 3

実施例1と同様にして得られた合金番号1, 2, 3の供試非晶質薄帯につき、ヤング率Eの温度変化を共振法により5°C/分の加熱、冷却速度で測定し、その結果を図2に示す。図から明かなように、いずれの合金においてもEはガラス化温度T<sub>g</sub>以下では温度依存性極めて小さく、優れた弾性作動体用エリンバー合金であることがわかる。

## 【0037】実施例 4

実施例1と同様にして得られた合金番号3の供試非晶質薄帯につき、100°C, 200°C, 300°C, 400°Cで各3時間加熱後、300°C/時間の速度で冷却した状態のヤング率の温度変化を測定し、その結果を図3に示す。図から明かなように、急冷状態で得られたエリンバー特性は熱処理によってさらに改善され、優れた弾性作動体用エリンバー合金となることがわかる。

## 【0038】実施例 5

実施例4において測定した合金番号3に対する結果に基づき、室温～100°Cおよび室温～300°Cにおけるヤング率の温度係数を算出し、加熱温度との関係を図4に示した。図から明かなように、任意の加熱温度に対して(-10～+10)×10<sup>-5</sup>の温度係数が得られ、優

れた弾性作動体用エリンバー合金となることがわかる。

## 【0039】実施例 6

実施例1と同様にして得られた合金番号2の供試薄帯について、Cu<sub>32</sub> - Zn<sub>40</sub>Al<sub>18</sub>Q<sub>0</sub>のようにZnとAlを固定し、各種の元素Qを変化させた場合のヤング率の温度係数e(×10<sup>-5</sup>)と添加元素量との関係を図5～図7に示す。図からわかるようにヤング率の温度係数は添加元素量によってさらに向上する傾向を示している。従って、この範囲内では、優れた弾性作動体用エリンバー合金となることがわかる。

## 【0040】実施例 7

実施例1と同様にして得られた表1の各供試薄帯につき、ヤング率の温度係数eを共振法により、熱膨張係数を縦型熱機械試験機により、硬さH<sub>V</sub>をビッカース微小硬さ計により、結晶化温度を示差走査熱量計により測定し、その結果を表2に示した。表2に示すように本発明合金のヤング率の温度係数は(-10～+10)×10<sup>-5</sup>の極めて小さい値を示し、韌性にも優れている。他方、既存の比較合金を見ると、ヤング率の温度係数は負値で大きく、硬さも低い。また両合金とも鍛造加工性に乏しいことが明らかにされており、これらの合金と比較すると、本発明合金は小さいヤング率の温度係数と

高強度性を同時に満足する極めて有用な弾性作動体用合金であることがわかる。

【0041】実施例 8

実施例2と同様にして得られた合金番号3の棒状金属ガラス合金を、冷間圧延によって厚さ0.5mmの薄板となし、これから $0.5 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$  の圧力センサ\*

\*用振動板を作製して、ヤング率およびその温度係数を調べた。その結果は表3に示す通りで、比較合金として示した既存の非磁性センサ合金より優れた特性を示すことわかる。

【0042】

【表3】

	ヤング率 ( $\times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 、室温)	振動板の温度係数 ( $\times 10^{-6}$ 、0~300°C)
合金番号3	11.2	+ 0.5
比較合金	15.3	-15.0

【0043】実施例 9

実施例8と同様にして得られた合金番号3の板状金属ガラスからエッチング加工によってリング状板ばねを成形し、振動磁力計の磁力検出部に装着した場合のばね限界値およびその温度係数を調べた。その結果は表4に示す※

※通りで、比較合金として示した既存の非磁性合金より優れたエリンバー型ばね用合金であることがわかる。

【0044】

【表4】

	ばね限界値 (kg/mm <sup>2</sup> 、室温)	ばね限界値の温度係数 ( $\times 10^{-5}$ 、0~300°C)
合金番号3を装着	132	+ 0.3
比較合金を装着	41	-15.0

【0045】実施例 10

実施例7と同様にして得られた合金番号3の棒状金属ガラスから、冷間圧延及び切削加工によって音叉状振動体を作製し、固有振動数およびその温度係数を調べた。その結果は表5に示す通りで、比較合金として示した既存★

★の非磁性合金より優れたエリンバー特性を示すことがわかる。

30 【0046】

【表5】

	固有振動数 (Hz、室温)	固有振動数の温度係数 ( $\times 10^{-5}$ 、0~300°C)
合金番号3	1200	+ 0.5
比較合金	1000	-15.0

【0047】

【発明の効果】本発明のCu基合金は、Cu、M(MはZr、RE、Tiのうち1種または2種以上の元素)、X(XはAl、Mg、Niのうち1種または2種以上の元素)およびQ(QはFe、Co、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Au、Ag、Re、白金族元素、Zn、Cd、Ga、In、Ge、Sn、Sb、Si、Bのうち1種または2種以上の元素)を所定の範囲で任意に組み合わせることによって高い強度および高い韌性を保持しつつ、小さいヤング率の温度係数を持つ弹性作

動体用合金を得ることを目的とし、これらの特性を同時に保有する新規な合金を提供するもので、各種の弹性作動体に好適である。さらに精密性の他に、ガラス化温度が高いことから、耐熱性を要求される分野に使用される高力構造用材料としても本発明合金は極めて有用である。なお、本発明合金は、溶湯から瞬時に製品とされるため、製造コストが低いという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)、(b)は液体急冷決の概略図である。

19

【図2】図2は合金番号1, 2, 3のヤング率Eと温度との関係を示す特性図である。

【図3】図3は合金番号3のヤング率Eと温度との関係を示す特性図である。

【図4】図4は合金番号3のヤング率の温度係数eと加熱温度との関係を示す特性図である。

【図5】図5はCu<sub>3</sub>Zr - Al系にFe, C, O, V, Nb, Ta, Cr, Mo, WあるいはMnを添加した合金のヤング率の温度係数eと各添加元素量との関係を示す特性図である。

【図6】図6はCu<sub>3</sub>Zr - Al系にAu, Ag, Re, Ru, Rh, Pd, Os, IrあるいはPtを添加した合金のヤング率の温度係数eと各添加元素量との関係を示す特性図である。

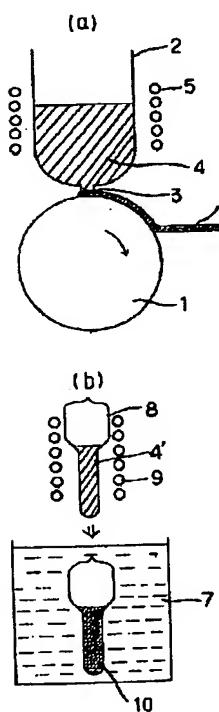
【図7】図7はCu<sub>3</sub>Zr - Al系にZn, \*

\* Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, SiあるいはBを添加した合金のヤング率の温度係数eと各添加元素量との関係を示す特性図である。

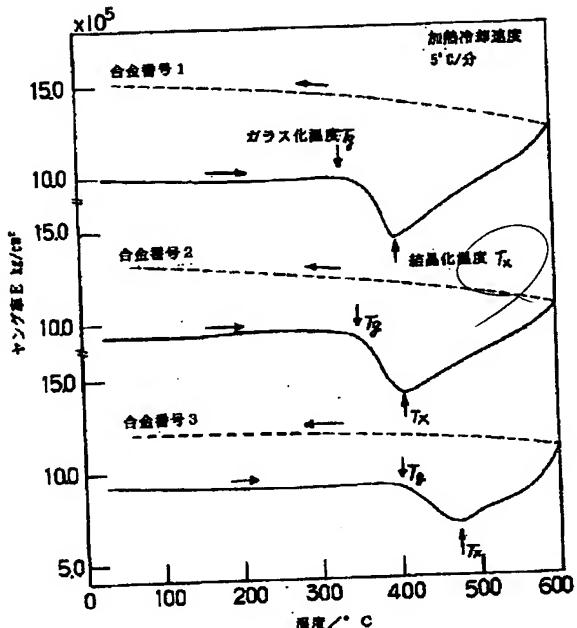
#### 【符号の説明】

- 1 冷却ロール
- 2 石英管
- 3 ノズル孔
- 4, 4' 溶融合金
- 5 高周波加熱コイル
- 6 急冷薄帯
- 7 冷却水
- 8 石英アンプル
- 9 高周波加熱コイル
- 10 急冷丸棒

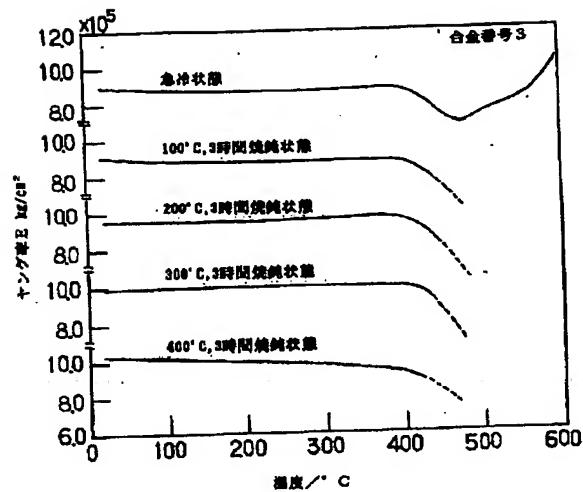
【図1】



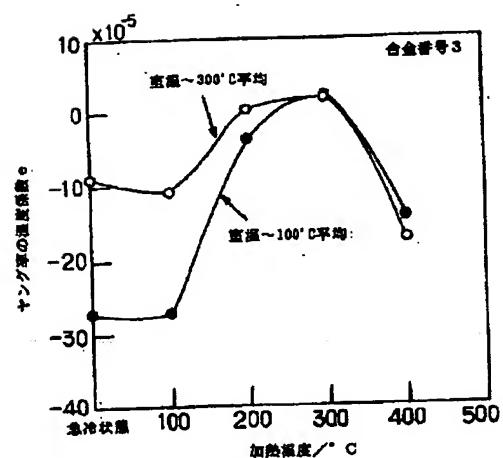
【図2】



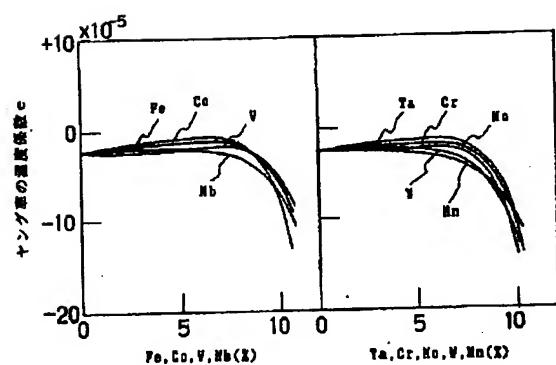
【図3】



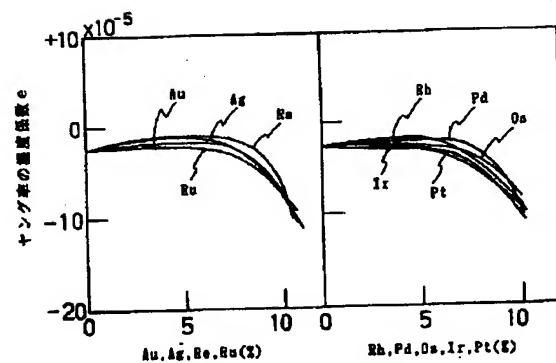
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

